### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-342310 (P2003-342310A)

(43)公開日 平成15年12月3日(2003.12.3)

<b>徽別記号</b>	FΙ		ŷ-73-}⁺( <b>参考</b> )
	C08F 2	2/44	B 2H123
	20	)/30	4 J 0 1 1
	290/06 4 J (		4 J 0 2 7
5 0 3	G 0 3 C 1	1/73 50	3 4J100
	審査請求 オ	<b>計ポップ ・                                   </b>	OL (全 12 頁)
特職2002-153597(P2002-153597)	(71) 出願人	000003182	
平成14年5月28日(2002.5.28)			
	(72)発明者		
		山口県徳山市御沙町! クヤマ内	1番1号 株式会社ト
	(72)発明者	森 力宏	
		山口県徳山市御北町 1 クヤマ内	1番1号 株式会社ト
	(72)発明者	百田 潤二	
		山口県徳山市御影町	
	503	20 29 5 0 3 C 0 3 C 3 C 3 C 3 C 7 3	20/30   250/66   5 0 3   7 0 3 C   1/73   5 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

#### (54) 【発明の名称】 重合性組成物

#### (57)【要約】

【課題】保存安定性に優れ、かつフォトクロミック作用 の発色濃度および退色速度に優れたフォトクロミック重 合体を与える重合性組成物を提供する。

【解決手段】フォトクロミック化合物と25℃の粘度が600-P以上のラジカル重合性単量体とよりなる重合性組成物であって、該ラジカル重合性単量体が汚香族基を有するラジカル重合性単単体、何えば、2,2一ビス(4-メタクリロイルオキンベンタエトキシフェニル)プロパ、2,2ービス(4-メタクリロイルオキンベンタエトキシフェニル)プロパン、α-メチルスチレンダイマー等を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占める該労香鉄基を有するラジカル重合性単量体の割合が45重量%以上である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フォトクロミック化合物と25ででの枯度 が60cP以上のラジカル重合性単量体とよりなり、該 ラジカル重合性単量体が斉務基を有するラジカル重合 性単量体を含み、かつ該ラジカル重合性単量体中に占め る該芳香底基を有するラジカル重合性単量体の関合が4 5重量%以上であることを特徴とするフォトクロミック 重合性相返物。

【請求項2】請求項1記載のフォトクロミック重合性組 成物の重合体よりなるフォトクロミック重合体。 【発明の詳細な説明】

# [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、保存安定性に優 れ、なおかつフォトクロミック作用の発色濃度および退 色速度に優れたフォトクロミック重合体を与える重合性 組成物に関する。

#### [0002]

【従来が技術】フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現金であって、ある化合物に大陽光あわまると連令 北銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると連令か に色が変わり(発色という)、光の照射をやめて暗所に おくと元か信に戻る(退色という)可連作用のことであ る。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物 と呼ばれている。

【0003】フォトクロミック性を有する重合体の製造 方法としては、フォトクロミック化合物をラジカル重合 性単量体に入場をせ硬化やさせ栽体が多数相形されてい る。こうして得られたフォトクロミック重合体は、例え ばサングラスなどに実用化されている。また、フォトク ロミック化合物を含有するラジカル重合性単重体を重合 体末面にコーティングし硬化させることによって、重合 体に簡関にフォトクロミック性を付与する方法も提案さ れている。この方法の場合、重合体表面に形成するフォ トクロミック化合物を含むコート層の厚みが高い。した がって、実用的な発色機関のフォトクロミック重合体を 得るためには、コート側中にフォトクロミック化合物を 高濃度で含有させる必要がある。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明 着等らが、フォトクロミック化合物をラジカル蛋合性単 量体に分散させて保存したところ、瞬間の経過にしたが ってフォトクロミック化合物が出出するという問題が発 生することが明らかとなった。そして、フォトクロミッ ク化冷物の所はは、フォトクロミック化合物の合有量が ラジカル単合性単単に10 重量部2対して2重量部2 トルクミに、より解決とかた。とが顧明した

【0005】したがって、本発明の目的は、ラジカル重 合性単量体中で過越和溶解が認定あるフォトクロミック 化合物の所出を抑制して保存安定性を向上させ、なお且 つフォトクロミック作用の発色濃度および退色濃度に優 れた重合性単量体を提供することにある。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題 を解決するために鋭窓研究を行ってきた。その始果、フ オトクロミックに得りである。 は、からないがある。 体が45年最高以上の芳香版素を有するラジカル重合性単量 体が45年最高以上の芳香版素を有するラジカル重合性単量 単量体を含んでいる場合には、過程的解析状態にある。 オトクロミック性合物の折出を抑制でき、なお且つフォ トクロミック性例の発色濃度および近色速度に設たたも のとなることを見れて、本等例を完成する。

【0007】寸次わち、本郷明は、フォトクロミック化 合物と25℃での粘度が60cP以上のラジカル電合性 単量柱とよりなり。該ラジカル電合性単量体が予解疾基 を有するラジカル電合性単量体を含み、かつ該ラジカル 電合性単量体中に占める最近矛裔族基を有するラジカル電 合性単量体の割合が45重量の以上であることを特徴と するフォトクロミック亜合性組成物である。

#### [0008]

【発明な実施の原復】本時限においては、ラジカル車合性単指が高校から5でにおいて60eP以上であることが必要である。ラジカル車合性単量体の粘度が25でにおいて60eP以上であることが必要である。ラジカル車合性単量体の粘度が25でしたが1個性であり、日フフォトクロミック化合物の通能和消耗状態が不安定なためフォトクロミック化合物が新出しやすくなり、保存変定性が悪化する。また、該ラジカル重合性単度体の粘度が25でにおいて1000 Pを超るさとないは数す。アトクロミック重合性組成物を光学科料の表面に均一にコーティングさせることが困難となることから、ラジカル車合性単様の粘度は60~1000ePの細胞であることが音としい。

【0009】ラジカル重合性単量体は、通常2種以上を 組み合わせて使用することが多く、この場合、ある種の ラジカル重合性単量体の粘度が上記値未満であってもラ ジカル重合性単量体全体としての粘度が上記値以上であ れば良い。

[0010] さらに、木売期においては、上記のラジカ ル亜合性単量体が芳香族馬を有するラジカル蛋合性単量 体を含み、かっ減ラジカル蛋合性単量体中におるる該芳 香株康を有するラジカル蛋合性単量体の期合が15 電量 ※以上である必要がある。芳香族基を有するラジカル蛋 合性単単体の期合が15 電影・末満のときにはフィトク ロミック化合物の過能和語解状態が十分に安定化されな いかが、新出か加まられずに優な理性が低くな変化とれな いかが、新出か加まられずに優な理性が低くる

【0011】 芳香族基を有するラジカル垂合性単量体の 割合が45 重量%以上であれば、本発明の効果を得るこ とができるが、より良好な保存安定性を得るためによ 芳香族基を有するラジカル重合性単量体の割合が多けれ ば多いほどよいが、良好なフォトクロミック性能を得る ためには該単量体の割合が50重量%~80重量%の範囲内であることが好ましい。

【0012】本発明において、ヲジカル垂合性単量体の 一部として使用される芳香族基を有するラジカル集合性 単量体としては、分子中に芳香族基を有するシガルな に公知のものを特に制限なく使用することができる。芳 香族基としては、置複基を有していても良いペンゼン環 から誘導される1価または2価の基、置模基を有していて でもよいサンタレン環から誘導される1価または2価の 基を挙げることができる。これらペンゼン環またはナー タレン環の環境基としては、炭帯数1~10のアルキル 基、炭素数6~20のアリール基、ハロゲン原子等を挙 げることができる。これらの芳香族基を具体的に例示すれば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、フロロフェニル基、プロモフェニル基、フェニレン 基等を浴げることができる。

【0013】本発明においては、芳香族基を有するラジ カル重合性単量体としては、入手の容易さや重合性の良 さから下記式(1)、(2)および(3)で示される化 合物を始端に使用することができる。

- (a)下記一般式(1)
- [0014]
- 【化1】

$$H_2C = \begin{array}{c} R^1 \\ G_2C = \begin{array}{c} C \\ G \end{array} \qquad \cdots \qquad (1)$$

【0015】(式中、R: は水素原子またはメチル基で あり、R<sup>2</sup>はエチレン蒸もしくはプロピレン基であり、 R<sup>3</sup>はハロゲン原子または炭素数1~10のアルキル基 であり、aは1~20の整数である。)で示されるアク リレート化合物またはメタクリレート化合物、(b)下 記一般式(2) 【0016】

【化2】

$$^{R^4}_{PC} = \stackrel{R^4}{C}_{CO} - \stackrel{R^4}{$$

【0017】(式中、R<sup>c</sup> はそれぞれ同種または異種の 水薬原子またはメチル基であり、R<sup>c</sup> はエチレン基もし くはプロピレン基であり。 bはそれぞれ使立につ~10 の整数であり、R<sup>c</sup> はそれぞれサルギル基または置換基 を有していてもよいアリール基またはいログン原子であ り、cはR<sup>c</sup> の置換基数を示す0~4の整数であり、E は微素原子、就黄原子、S<sup>c</sup> (O<sub>2</sub>) -、-C (O) -、-CH $_2$ -、-CH=CH-、-C(CH $_3$ ) $_2$ -、-C(CH $_3$ )(-C6 $_4$ H $_5$ )-Dr6選ばれないず れかの基である)で示されるシアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物。(c)下記一般式(3) 【0018】 【+018】

$$\text{i}_{2}\text{C}=\overset{R^{7}}{\overset{\circ}{\text{C}}}-\overset{\circ}{\overset{\circ}{\text{C}}}\overset{\overset{\circ}{\text{C}}}\overset{\overset{\circ}{\text{C}}}\overset{\overset{\circ}{\text{C}}\overset{\overset{\circ}{\text{C}}}\overset{\overset{\circ}{\text{C}}}\overset{\overset{\overset{\circ}{\overset$$

【0019】 (東中、R7 岁よびR1 0 は、それぞれ同 権権よなは異種の本憲原子またはメチル基であり、R8 は よびR9 はそれぞれ独立に原素教1 ~ 1 0のアルキレン 基であり、dおよびeはそれぞれ独立に 0または 1 の整 数である。) で売されるエポキシ基含有アクリレート化 合物またはメタクリレート化合物などを挙げることがで きる。

【0020】一駅式(1)で示されるアクリレート化合 物またはメタクリレート化合物を具体的に例示すると、 /ニルフェノキシテトラエチレングリコールアクリレー ト、/ニルフェノキシノナエチレングリコールメタクリ レート、/ニルフェノキ・シートラブロビレングリ コールメタクリレート、/ニルフェノキシナプロビレングリコールメタクリレード、/ニルフェノキシアトプロビレングリングリコーメタクリレート等が解析される。 【0021】 - 駅式(2) で示されるジアクリレート化合物を主体ジメタクリレート化合物を具体的に限示すると、2,2 - ビス(4 - アクリロイルオキシエトキシフェニル) プロバン、2,2 - ビス(4 - アクリロイルオキシエトキシフェニン) プロバン、2,2 - ビス(4 - アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロバン、2,2 - ビス(4 - アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエル) プロバン、2,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエト) プロバン、3,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエト) プロバン、3,2 - ビス(4 - メタクリロイルオキシアエト) プロバン等が呼ばられる。

【0022】また上記構造式で示される化合物の他に

も、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニ ルナフタレン、αーメチルスチレンダイマー、プロモス チレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物なども好適 に用い得る単量体として挙げられる。

【0023】上記の芳香族基を有するラジカル報合性型 量体の中でも、後述のフォトクロミック化合物とラジカ ル重合性単量体との混合物を重合して得られるフォトク ロミック重合体のフォトクロミック性の発色速度、退色 速度を刷索すれば、芳香族基を有するラジカル電合性 連体としては前記一根式(2)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物を、芳香族基を 有するラジカル重合性単量体中に占める制合で35~1 00重量%の種間で使用することが軽ましい。

【0024】本発明におけるラジカル理合任単基体とし て、上記した芳香族基を有するラジカル電合性単量体と 共に芳香族基を有しないラジカル電合性単操体を用いる ことができる。芳香族基を有さないラジカル張合性単量 体は、ラジカル金合性基をする公知の単量なが特に刺 限なく使用される。ラジカル蛋合性基としては、アクリ レート基、メタクリレート基およびビニル基などが挙げ られる。

【0025】このような芳香族基を有さないラジカル重 合性単量体としては、例えばトリメチロールプロパント リメタクリレート、トリメチロールプロバントリアクリ レート テトラメチロールメタントリメタクリレート テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロ ールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメ タンテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタン テトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチ レングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプ ロバントリエチレングリコールトリアクリレート、エト キシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エト キシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペ ンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリス リトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトー ルヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアク リレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、 ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステル オリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジ ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチ ロールプロパンテトラアクリレート等の多官能モノマ ー、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリ コールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコール ジメタクリレート、1、9-ノニレングリコールジメタ クリレート、ネオベンチレングリコールジメタクリレー ト ネオペンチレングリコールジアクリレート ジエチ レングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコ ールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメ タクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレ ート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等

の2官能モノマー、平均分子量526のポリエチレング リコールメタアクリレート、平均分子量360のポリエ チレングリコールメタアクリレート、平均分子量475 のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレ ート、平均分子量1000のメチルエーテルボリエチレ ングリコールメタアクリレート、平均分子量375のボ リプロピレングリコールメタアクリレート、平均分子量 430のポリプロピレンメタアクリレート、平均分子量 622のボリプロピレンメタアクリレート、平均分子量 620のメチルエーテルボリプロピレングリコールメタ アクリレート、平均分子量566のポリテトラメチレン グリコールメタアクリレート、平均分子量2034のオ クチルフェニルエーテルボリエチレングリコールメタク リレート、平均分子量610のノニルエーテルポリエチ レングリコールメタクリレート、平均分子量640のメ チルエーテルボリエチレンチオグリコールメタクリレー ト 平均分子量498のパーフルオロヘブチルエチレン グリコールメタクリレート、トリアルキレングリコール ジアクリレート、テトラアルキレングリコールジアクリ レート、ノニルアルキレングリコールジアクリレート。 メチルアクリレート エチルアクリレート ブチルアク リレート、ラウリルアクリレート、ステアリルメタクリ レート、ラウリルメタアクリレート、エチルヘキシルメ タクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレー ト ブチルアクリレート ラウリルアクリレート等の単 官能モノマーや、グリシジルアクリレート、グリシジル メタクリレートおよび平均分子量540のグリシジルオ キシボリエチレングリコールメタアクリレート等のエボ キシ系モノマーや、ケーメタクリロイルオキシプロピル トリメトキシシラン、アーメタクリロイルオキシプロピ ルトリエトキシシラン、ケーメタクリロイルオキシプロ ピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロ ピル) ジメチルメトキシシラン。 (3-アクリロキシブ ロピル) メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシ プロピル) トリメトキシシラン、(メタクリロキシメチ ル) ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルト リエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシ シラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラ ン、メタクリロキシプロビルジメチルメトキシシラン等 のシリルモノマーや分子量2500~3500の4官能 ボリエステルオリゴマー (ダイセルユーシービー社、E B80等)、分子量6000~8000の4官能ポリエ ステルオリゴマー (ダイセルユーシービー社、EB45 0等)、分子量45000~55000の6官能ポリエ ステルオリゴマー (ダイセルユーシービー社、EB18 30等)、平均分子量10000の4官能ポリエステル オリゴマー (第一工業製薬社 GX8488B等)等の ポリエステルオリゴマー等を挙げることができる。 【0026】次に、本発明の重合性組成物におけるフォ トクロミック化合物は、フォトクロミック性を有するこ

とが知られているフルギド化合物、フルギミド化合物の クロメン化合物、スピロオキサジン化合物等の公知の有 機化合物を伸い剥削なく用いることができる、特に、優 れたフォトクロミック性を有するという点でクロメン骨 格を有するクロメン化合物を貯蔵に用いることができる。 さらにその中でも置換らしくは非産機のエニル基 を少なくとも1つ有するクロメン化合物は、クロメン化 合物を形成するどあがことができ。 結今を形成することができ。 が予と情報は、クロメン化 合物を形成することができ。 が予と構成成分とする分子化 けるラジカル集合性単量体に対する溶解性が高く、かつ 本発明による保存安定効果が大きいため、特に解慮に用 いることができる。

【0027】さらに、その発色濃度、退色速度、耐久性 等の各種フォトクロミック特性が特に良好なクロメン化 合物として、下記一般式(4)で示される化合物を好道 に知いることができる。

[0028]

[化4]

【0029】なお、前記式(4)中のR<sup>11</sup>およびR 12は、それぞれ置換若しくは非置換のアリール基、ま たは置換もしくは非置換の芳香族複素環基であり、下記 ま(5)

[0030]

【化5】

【0031】で示される2価の基は、前記式(4)中の 2Hービラン環に縮合するベンゼン環を有し、そして置 接基を有していてもよい2価の縮合多環式有機基であ

【0032】上記R11またはR12で示されるアリール基および芳香族複葉標基としては、フェエル基、1-または2-ナフチル基、2-または3-フリル基、2-または3-ビロリジル基等を挙げることができる。

【0033】また、上記吊: または吊! で示される ワリール基さよび芳香族森電爆なの置換基は特に限定されないが、アルキル基、アルコキシ基、 三族者しくは非置換のアミノ基、シアノ基、 三族人 とくは非置換のアリール基、ファ素原子、塩素原子、良 素原子、沃素原子、アラルキル基、トリフルオロメチル 基、トリフルオロメトル 基、トリフルオロメトキシ基、シアノメチル基、アリー ルスルホニル基、カよび、 空業 原子をヘテロ原子として有し該資素原子でアリール基と 結合する置換もしくは計置換の液素環基、または該検索 環塞に芳香族化木素個もしくは芳香族像裏の縮合し た締合複素環基を挙げることができる。

【0034】なお、上記の置換基の説明中における複素 環基にはアリール基に結合する窒素原子の他にさらに酸 素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子が存在して いてもよい。

【0035】また、上記の環体基の説明中におけるアリール基もよび像来環基の置検索としては、アルキル基、アラルコキン基、アミン基、シアン基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アラルキル基、トリフルオロメトキシ基、シアノメチル番、アリールスルホニル基、およびアルキルスルホエル基等を挙げることができる。

【0036】また、同じく上記の置換基の説明中におけるアミノ基の耐機基としてはアルキル基、アルコキシ 基、アラルコキン基、アンル業、アリール基、ファ索原 子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アラルキル基、ト リフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、シアノ メチル基、アリールスルホニル基、およびアルキルスル ホニル基等を挙げることができる。

【0037】また、フォトクロミック性の限点から、前記式(4)中のR! 1 およびR! 2 のどちらか一方は、 置換着しくは評置換のアミノ基が置換したフェニル基であるのが好適である。このときの好適な置換ししくは非 電換のアミノ基を例示すると、アミノ基、メチルアミノ 基、エチルアミノ基、nープロピルアミノ基、iープロ ピルアミノ基、nープキルアミノ基、iープロ ピルアミノ基、がーカープロピルアミノ基、ジーボーアロ アミノ基、ジーnープロピルアミノ基、ジーボールアミノ アミノ基、ジーnープロピルアミノ基、ジーボーフロピ ルアミノ基、ジーホープロピルアミノ基、ジーボーフロピ ルアミノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、 ナフチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルア ミノ基等のジアリールアミノ基等を挙げることができ ス

【00 88】また、前記式(4)中のPは1 および日 12 のどちらか一力は、複素環基を構成する炭素原子の 数が2~10、株12~6である。炭素原子を・六中原 子として右し試験素原子でフェニル基に結合する高機も しくは非常機の複素原基。または該液素障基に汚香熱炭 化水素原もしくは芳香焼炭泉原が着した総合炭泉原基 が置機したフェニル基であることが好倒である。このよ うな食業障基よび総合複素原基を呼示すると、にか リノ塩、ビベリジノ基、ピロリジニル基、ドペラジノ 基、ドーメチルセペラジノ基、インドリニル基等の基を 挙げることができる。

【0039】前記表(4)中の前記式(5)で示される 2個の基は、置換差を有していてもよい2個の縮合多類 式有機度であって、前記式(4)中の2日ーピラン環に 縮合するベンゼン環を含む基であり、該基が結合したク ロメン化合物がフォトクロミック性を示すらのであれば 野に限定されないが、フォトクロミッグ性が成るとい

【0044】ただし、上記式(6)中のほ。\* および尽 1 々は、それぞれ独立に、水素原子、アルネル基、アル コキシ基、アラルキルオキシ基、アラルネル基、カルボ キシ基、アルコキシカルボニル基、買機基を有していて もよいアリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシ カルボニル基、置機基を有していてもよいアミノ基、シ アノ基、ニトロ基、置機基を有していてもよいアリール 基、ハロゲン原分、学器原子を入テロ屋子として有し該 基、ハロゲン原介、学器原子を入テロ屋子として有し該 蒙塞原子で輸合多項式有機基の項に結合する。置換基を 有していてもよい複素環基。または該検素環基に芳香族 旋化木素環もしくは芳香族療薬形が縮合した縮合使素環 基である。R12の結合数を表す「は0~3の整数であ り、R14の結合数を表すらは0~2の整数であり、付 またはまがそれぞれ2以上であるときに複数結合する各 R13またはR14は互いに同一でも異なっていてもよ い、なお、上型R13よびR14の基本が環境を存 い、なお、上型R13よびR14の基本が環境集を有

... (9)

していてもよい場合の置換基とは、アルキル基、アルコ キシ基、アリール基、およびハロゲン原子からなる群よ り選ばれる少なくとも1種の置換基を意味する。

【0045】また、上記式(7)中のR15およびR14 16は、それぞれ上記式(6)中のR15およびR14 と同義であり、R15の結合数を表すれは0~2の整数 であり、R15の結合数を表す1は0~3の整数であ り、hまたは1がそれぞれな以上であるときに複数結合 する各R15またはR16は互いに異なっていてもよ い。 【0046]また、上記式(8)中のR17 およびR : %は、それぞれ上記式(6)中のR13 およびR14 と同義であり、R17 およびFは18 の結合数を表すうお よびKはそれぞれのへ3の整数であり、JまたはKがそ れぞれ2以上であるときに複数結合する各R17 または R1%は近に関なっていてもよい。

【0047】また、上記式 (9) 中の下記式 (10) 【0048】

【化10】



# ... (10)

【0049】で示される器は、芳香族炭化水業基または 不飽和護薬覆塞であり、R:9 およびR20は、それぞ 札上記式(6)中のR13 およびR14と同意である。 R19 およびR20の結合数を表すmおよびnはそれぞ れ0~3の整数であり、mまたはnがそれぞれ2以上で 気とさに複数結合する各R19またはR20は互いに 異なっていてもよい。R21およびR22としては、そ れぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、ア ルボキシ基、アシルキルオキシ上、アラルキル基、カ ルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーオキシ カルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基。置換あるいは非電換のアミノ基、シアノ基、ニトロ基、置換あるいは非電換のアリール第であるか、または豆ルに給合してオキリ基、置換基を有していてもよい暗無原子をしあるいは2個合も複葉環基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水業環基、または下記式(11) (2050)

【化11】

【0051】{式(11)中の-Y-で示される基は、 下記式

$$-\left(CH = CH\right)_{p}$$
,  $-\left(CH_{2}\right)_{q}$ ,  $-\left(Z^{1}\right)$ .

$$-(Z^1R^{23}Z^2)_{\Gamma}$$
,  $-(R^{24}Z^1R^{25})_{\Im}$ ,



【0053】(式中、Z<sup>1</sup> およびZ<sup>2</sup> はそれぞれ独立に 酸素原子または硫黄原子であり、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R 25 およびR<sup>26</sup> はアルキレン基であり、p、q、rお よびsは、それぞれ1~4の整数である。) で示される 基である。)で示される基を挙げることができる。

【0054】また、前記式(4)で示されるクロメン化合物のうち、置換もしくは非電類のフェニル基を少なくも1つ項するクロメン化合物とあるクロメン化合物等がは、クロメン化合物と多様に合物を形成することができる。このような芳香族化合物をしては、上記したようなクロメン化合物を多れて合物を形成し程る化合物であれば料に限定されないが、分子化合物を形成しやすいという観点から、分子報300~800のクロメン化合物と対して、対ちな子様300~800のクロメン化合物に対して、対ちな子様300~800のクロメンは合物に対して、対ちな子様300~800のクロメンは合物に対して、対ちな子様30~150~1500~350~354

物であるのが好適である。好適に使用できる芳香族化合 物を具体的に例示すると、トルエン、ベンゼン、クロロ ベンゼン、ジクロロベンゼン、ナフタレン、チオフェ ン、ビロール等を挙げることができる。

【0055】本発明でフォトクロミック化合物として好 適な「置換もしくは非置換のフェニル基を少なくとも1 つ有するクロメン化合物」を具体的に例示すると次のよ うな化合物を挙げることができる。

[0056]

# [0059]

# 【化16】

【0062】なお、上に例示したクロメン化合物は、W 098/45281号、W096/14596号、ドイ ツ国特許公開DE19902771、およびW098/ 04937号等に開示されているものである。

【0063】これらフォトクロミック化合物は適切な発色色調を発現させるため、複数の種類のものを適宜混合して使用することができる。

[0064]

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、 本発明なこれらの実施例に限定されるものではない。 【0065】以下に使用した化合物の略号と名称を示す。 (1)フォトクロミック化合物

PC1: 【0066】 【化19】

【0067】で示されるクロメン化合物とトルエンとの モル比1:1の分子化合物。

PC2:

[0068]

【化20】

【0069】で示されるクロメン化合物とトルエンとの モル比1:1の分子化合物。

(2) 芳香族基を有するラジカル重合性単量体 MA1:2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシエト キシフェニル)プロパン

 $MA3: \alpha - x + \mu x + \nu y + \gamma - \gamma$ 

MA4: ナフタレンメタノールメタクリレート MA5: ベンジルメタノールメタクリレート

(3) 芳香族基を有さないラジカル重合性単量体 MB1:トリエチレングリコールジメタクリレート

MB1:トリエチレングリコールジメタクリレート MB2:グリシジルメタクリレート MB3:トリメチロールプロパントリメタクリレート

MB4:ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート (ダイセルユーシービー社、EB-1830)

MB5:ポリエチレングリコールジアクリレート(平均 分子量532)

# 宇續例 1

フォトクロミック重合性組成物として、上記のラジカル 重合性単量体を表1に記載した配合制合で配合した。こ の混合液の動態度を、キャノンフェンスケ粘度計を用 いて測定した、測密はJISK288に準拠し、25℃で行っ た。得られた動態度とあらかじめ測定した試料の比重より、式(粘度(cP)=動粘度(cSt)×比重(g/cm $^{3}$ )]を用いて試料の粘度を算出したところ131cPであった。

【〇〇7〇】このラジカル重合性単量体の混合物1〇〇 重量部に対してフォナウロミック化合物PCIを3重量 部加え、十分に混合した後に、40℃のインキュベータ 一を用いて恒温下で静置状態で保存し、フォトクロミッ ク化合物が併出するまでの時間を測定し、保存安定性の 評価の指数とした。結果を表とに示した。

【0071】また、フォトクロミック重合性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化薄膜のフォトクロ ミック性能の発色濃度、退色速度を評価するために、以下の方法で硬化薄膜を得た。

【0072】上記のフォトクロミック重合性組成物に 連合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニ ルケトンを0.5重量部、変定剤であるビス(1,2, 2,6,6-ベンタメチルー4ービベリジル)・セバケートを5重量部、シランカップリング剤であるアーメタク 切口イルオキンプロビルトリンドキシララシで重量 部、およびNーメチルジエクノールアミンを3重量部派 加し、十分に混合した。光学材料としてはCR39(ア リル樹脂プラスチックレンズ)を用いた。

【0073】緑いて上記方法で得られた混合液の約2 8 をMIKASA製スセンコーター1HーDX 2 を用いて、原さ 2 mmのプラスチックレンズ(CR3)りの表面にスセンコートした。この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力 12 0 / で mのメタカルフィンス・ファンス・ロックで、1 mmの 1 mmの

【0074】上記の方法で得られた硬化薄膜のフォトク

ロミック性能を評価するために、以下に示す方法で発色 濃度および退色速度を測定した。

【0075】発色濃度:フォトクロミック硬化温販を有 するプラスチックレンズに、浜松ホトニクス製のキセノ ンランプL - 2480 (300W) SHL - 100をエ アロマスフィルター (コーニング社製)を介して20で 上1で、重合体表面でのビー人競宴365m=2.4 mW/cm².245nm=24μW/cm²で120 秒間照射して発色させ、このときの最大吸収変長を (株) 大塚電工業製の分光波計(幅間カナチャン ネルフォトディテクターMCPD1000)により求めた。この最大吸収波長における吸光度(ε(120) と、光解射していたい状態の低性小の該数長における吸 光度(ε(0))との差(ε(120)) 光度(ε(0))との差(ε(120))。 東のこれを発色濃度とした。この値が高いほどフォトク ロミック性能が優れているといえる。

【0076】退色速度:120秒間光照射した後、光の

照射を止め、該硬化体の最大波長における吸光度が前記 { $\epsilon$ (120)  $-\epsilon$ (0)  $\}$ の1/2まで低下するのに 要する時間 {t1/2 (min) } を測定した。この時間 が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。 実験例2~6

ラジカル重合性単量体を下記表1のように配合し、実施 例1と同様の手法を用いて、保存安定性、フォトクロ性 を評価した。結果を表2に示した。

#### 比較例1~3

表1に記載した配合量で、芳香族基を有するラジカル重 合性単量体の含量が実施例よりも少なくなるようにラジ カル重合性単量体を配合した。実施例1と同様に保存安 定性、フォトクロ性の評価を行った結果を表2に示し た。

【0077】 【表1】

		ラジカル重合性単量体			
		芳秀族基を含む単量体 (重量部)	芳香族基を含まない単量体 (重量部)	粘度/25℃ (cP)	クロメン化合物 (重量部)
実施例	1	MA1 60	MB2/MB3/MB4/MB5 i0/15/10/15	131	PC1 3
実施例	2	MA2/MA3/MA4 20/20/15	MB1/MB2/MB5 10/15/20	210	PC1 3
実施例	3	MA1/MA2 45/10	MB3/MB4/MB5 25/5/15	88	PC2 3
実施例	4	MA1/MA6 60/10	MB2/MB4/MB5 15/10/5	112	PC1 3
実施例	5	MA2/MA3 40/15	MB2/MB4/MB5 10/30/5	420	PC2 3
実施例	6	MA1/MA3/MA5 35/15/15	MB3/MB4/MB5 25/15/10	173	PC1/PC2 3/2
比較例	1	MA1 35	MB2/MB3/MB4/MB5 15/25/10/15	140	PC1 3
比較例	2	MA1/MA2 25/10	MB3/MB4/MB5 35/10/20	105	PC2 3
比較例	3	MA1/MA5 i0/10	MB2/MB3/MB4/MB5 20/20/13/25	186	PC1/PC2 3/2

【0078】 【表2】

	保存安定期間 (時間)	発色濃度 (Abs.)	退色速度 (分)
実施例 1	42	0. 84	1. 1
実施例 2	52	0. 92	0. 9
実施例 3	48	1. 21	1. 9
実施例 4	280	1. 02	0. 9
実施例 5	50	1. 33	1. 8
実施例 6	105	0. 75	1. 0
比談例 1	14	0. 54	2. 4
比较例 2	16	0. 75	4. 1
比较例 3	3	0. 43	2. 1

【00の79】比較例に示すように、労働基準を有するラ カル電合性単単体の割合の合計が50重量%未満であ る組成では旅存安定期間が強いなめに保存安定性が悪 く、またフォトクロミック性能は満足のできるものでは なかった。これた対し実施例1、6では、保存安定性に 優れ、かつフォトクロミック性能も優れており、本発明 の効果が近外に発揮されている。 【0080】 【発明の効果】本発明は、フォトクロミック化合物とラ ジカル重合性単量体との重合性組成物において、芳香族 基を有するラジカル重合性単量体を特定量便りること によって、フォトクロミック化合物の析出を助いで保存 安定性を向上させることができる。また、集合性組成物 を重合したフォトクロミック重合体は、フォトクロミッ ク作用の発色機度および基色速度に扱んる。

#### フロントページの続き

F ターム(参考) 29H23 4400 4409 A419 4460 4J011 4A05 PA30 PA35 PA43 PB40 4A07 Q409 Q413 Q418 Q434 Q446 4J027 A033 A004 A006 A09 CA25 CA29 CA34 C002 C003 CD04 4J100 AL08P AL66P BA07P BA09P BC13P BC14P BC54P CA01 CA01 DA65 JA32 JA33